

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-141098 ✓

(43)公開日 平成9年(1997)6月3日

(51)Int.Cl. <sup>e</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 23/58	ZAB		B 01 J 23/58	ZABA
B 01 D 53/86	ZAB		B 01 D 53/36	ZABA
53/94				102B
B 01 J 23/63				102C
				104A

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-307916	(71)出願人	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(22)出願日	平成7年(1995)11月27日	(72)発明者	山本 伸司 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
		(74)代理人	弁理士 杉村 晓秀 (外7名)

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 従来の触媒よりも耐久性が向上し、高温耐久後においても優れた低温活性と浄化性能を有する排気ガス浄化用触媒及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 触媒成分担持層を有する一体構造型触媒において、触媒成分として少なくともロジウムとジルコニウム酸化物を含み、該ジルコニウム酸化物が、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種を含有する。また、ジルコニウム酸化物は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種とジルコニウムの各水溶性塩を水に溶解又は分散させた後、アンモニア水あるいはアンモニウム化合物の水溶液を加え、溶液のpHを6.0から10.0の範囲になるように調整した後、水分を除去して乾燥し、次いで焼成して得る。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】触媒成分担持層を有する一体構造型触媒において、触媒成分として少なくともロジウムとジルコニウム酸化物を含み、該ジルコニウム酸化物が、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種を含有することを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】請求項1記載の排気ガス浄化用触媒において、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種を含有するジルコニウム酸化物が、次の一般式：

$$(X)_a Z^b O_c$$

(式中、Xは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素であり、a、b及びcは、各元素の原子比率を表し、b = 1.0 の時、a = 0.01 ~ 0.6、cは上記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である)で表されるジルコニウム酸化物であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】請求項1又は2記載の排気ガス浄化用触媒に、更にセリウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種を金属換算で1~40モル%、ジルコニウムを金属換算で60~98モル%含むジルコニウム酸化物が含有されることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】請求項1~3いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒に、更に、白金とバラジウムのうちの少なくとも一種と、活性アルミナと、セリウム、ジルコニウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種を金属換算で1~10モル%含むアルミナと、ジルコニウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種を金属換算で1~40モル%、セリウムを金属換算で60~98モル%含むセリウム酸化物が含有されることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】請求項1~4いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒に、更に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選ばれた少なくとも一種が含有されることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項6】請求項1~5記載の排気ガス浄化用触媒を製造するにあたり、ジルコニウム酸化物は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種とジルコニウムの各水溶性塩を水に溶解又は分散させた後、アンモニア水あるいはアンモニウム化合物の水溶液を加え、溶液のpHを6.0から10.0の範囲になるように調整した後、水分を除去して乾燥し、次いで焼成して得ることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

10

2

【請求項7】請求項1~5記載の排気ガス浄化用触媒を製造するにあたり、予めジルコニウム酸化物の沈殿を生成した懸濁液に、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種の水溶性塩を水に溶解又は分散させた溶液を徐々に滴下した後、溶液のpHを6.0から10.0の範囲になるように調整し、水分を除去して乾燥し、次いで焼成して得ることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排気ガス浄化用触媒及びその製造方法に関し、特に自動車等の内燃機関から排出される排気ガス中の炭化水素(以下、「HC」と称す)、一酸化炭素(以下、「CO」と称す)及び窒素酸化物(以下、「NO<sub>x</sub>」と称す)を効率良く浄化することができ、しかも、高温耐久後も低温活性と浄化性能に優れる排気ガス浄化用触媒及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、排気ガス浄化用触媒は高温での耐久性が十分でなく触媒が劣化し浄化能が著しく低下するため、高温耐久後も低温活性と浄化性能に優れる排気ガス浄化用触媒の開発が期待されている。

【0003】かかる排気ガス浄化用触媒としては、例えば、特公昭58-20307号公報、特開昭62-282641号公報、特開平4-284847号公報、特開平6-378号公報及び特開平7-60118号公報に開示されているものがある。特公昭58-20307号公報に記載された排気ガス浄化用触媒は、白金、ロジウム及びセリウムから成る組成物を耐火性担体に担持させたものであり、具体的にはアルミナや酸化セリウムなどに白金、バラジウム及びロジウムなどの白金族元素を担持させ、これをモノリス担体にコーティングした構造のものである。

【0004】また特開昭62-282641号公報には、ロジウムを酸化ジルコニウムに担持させた排気ガス浄化用触媒が開示されており、具体的にはロジウムを含有させた酸化ジルコニウム、活性アルミナ、酸化セリウムとアルミナゾルとを含むスラリーを、担体に付着・乾燥・焼成した後、白金を担持させたものである。

【0005】特開昭4-284847号公報には、白金、ロジウム、活性アルミナ、酸化セリウム等、従来から触媒成分として使用されているものに加え、酸化セリウムとランタン、プラセオジウム、イットリウム、ネオジウム、2A族及び3B族から選ばれた一種又は一種以上の金属酸化物により安定化されたジルコニウム化合物を組み合わせたものが開示されている。

【0006】特開平6-378号公報には、活性アルミニナと酸化セリウムに、触媒成分として白金とバラジウム

30

40

50

のうち少なくとも一種と、塩基性元素であるカリウム、セシウム、ストロンチウム及びバリウムから成る群より選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物が担持された排気ガス浄化用触媒が提案されている。換言すれば、当該触媒は、白金族元素、活性アルミナ、酸化セリウム等、従来から触媒成分として使用されているものに加え、塩基性元素である、カリウム化合物、セシウム化合物、ストロンチウム化合物及びバリウム化合物のうち少なくとも一種類を組み合わせてなるものである。

【0007】特開平7-60118号公報には、イットリア、カルシア、マグネシア又はスカンジアで安定化されたジルコニウム酸化物と40~95重量%のアルミニウム又はチタニアからなり、30~300m<sup>2</sup>/gの表面積を有する酸素イオン伝導性複合体をロジウム/白金、ロジウム/パラジウムの担持基材として用いる貴金属触媒が提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記公報中に記載された従来の触媒は、初期から耐久後まで高い性能を維持するため、貴金属を多量に使用している。このため、排気ガス浄化を目的とする三元触媒として、使用する貴金属量が少なくて高い性能が得られる触媒が望まれている。ところが、従来の触媒が貴金属量を低減した場合、高温下における耐久性が不十分となり、高温耐久後は低温域での触媒活性や浄化性能が悪化するという問題点があった。

【0009】これは理論空燃比（以下、「トイキ」と称す）を中心に酸素濃度が不十分な還元雰囲気（以下、「リッチ」と称す）から酸素濃度が過剰な酸化雰囲気（以下、「リーン」と称す）まで幅広く組成が変化する自動車の排気ガス雰囲気下では、貴金属種の劣化（シンタリング）が促進され、その結果浄化性能が低下するためと考えられる。特に、貴金属量を低減する場合には、上記の影響が顕著に現れるので、さらに浄化性能を低下するという問題があった。

【0010】また、アルミニナは熱安定性が不十分で、高温下では結晶構造が変化しBED比表面積が著しく小さなα-アルミニナへ相転移を起こす。この際に、貴金属のシンタリングを促進したり、また、アルミニナが貴金属と固相反応を起こし不活性な化合物を形成し、その結果浄化性能が大きく低下すると考えられている。一方、酸化ジルコニウムは構造安定性に優れるが、BED比表面積が小さいため貴金属種の分散性が悪く、初期から耐久後まで十分な低温活性や浄化性能を得ることが難しいという欠点があった。

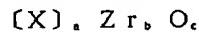
【0011】従って、本発明の目的は、従来の触媒よりも耐久性が向上し、高温耐久後においても優れた低温活性と浄化性能を有する排気ガス浄化用触媒及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】本発明者らは、ロジウムの高温耐久性と触媒活性を向上させるために、触媒成分担持層中にロジウムとともに、2A族および/または3B族の元素を一定の組成比率で含むジルコニウム酸化物を含有させることにより、高温耐久後の低温活性や浄化性能が著しく向上し、維持されることを見出し、本発明に到達した。

【0013】本発明に係る請求項1記載の排気ガス浄化用触媒は、触媒成分担持層を有する一体構造型触媒において、触媒成分として少なくともロジウムとジルコニウム酸化物を含み、該ジルコニウム酸化物が、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種を含有することを特徴とする。

【0014】更に、請求項1記載の排気ガス浄化用触媒の高温下での構造安定性及び比表面積を高めるため、請求項2記載の排気ガス浄化用触媒は、ジルコニウム酸化物が次の一般式：



（式中、Xは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素であり、a、b及びcは、各元素の原子比率を表し、b=1.0の時、a=0.01~0.6、cは上記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である）で表されるジルコニウム酸化物であることを特徴とする。

【0015】請求項1又は2記載の排気ガス浄化用触媒のリッチ雰囲気下における触媒活性を更に向上させるために、請求項3記載の排気ガス浄化用触媒は、更に酸素吸蔵材として、セリウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種を金属換算で1~40モル%、ジルコニウムを金属換算で60~98モル%含むジルコニウム酸化物が含有されることを特徴とする。

【0016】更に、請求項1~3いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒の低温活性やリッチ及びトイキ雰囲気下における触媒活性や鉛等の被毒物質に対する耐久性（以下、「耐被毒性」と称す）を高めるために、請求項4記載の排気ガス浄化用触媒は、白金および/またはパラジウムと、活性アルミナと、セリウム、ジルコニウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種を金属換算で1~10モル%含むアルミニナと、ジルコニウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種を金属換算で1~40モル%、セリウムを金属換算で60~98モル%含むセリウム酸化物が含有されることを特徴とする。

【0017】更に、請求項4記載の排気ガス浄化用触媒のリッチ雰囲気下における触媒活性を向上させるために、請求項5記載の排気ガス浄化用触媒は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選ばれた少なくとも一種が含有されることを特徴とする。

50

【0018】本発明の排気ガス浄化用触媒の触媒成分担持層に含有される貴金属としては、少なくともロジウムが含有される。当該ロジウムの含有量は、触媒1L容量中0.01~3gである。0.01g未満では低温活性や浄化性能が十分に発現せず、逆に3gを越えてもロジウムの触媒活性は飽和し、経済的にも有効でない。

【0019】前記ロジウムが担持される基材としては、ロジウムの分散性を高め、ロジウムの高温耐久性を向上させるため、ジルコニウム酸化物が適切である。特に、低温活性や浄化性能を高めるために、上記ジルコニウム酸化物には、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種が含有される。かかるジルコニウム酸化物の使用量は、触媒1Lあたり5~100gである。5g未満だと十分な貴金属の分散性が得られず、100gより多く使用しても改良効果は飽和し有効でない。

【0020】マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種を含有するジルコニウム酸化物にロジウムを担持することにより、高温下におけるロジウムのシントーリングを抑制する。

【0021】また、請求項2記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項1記載の排気ガス浄化用触媒の触媒成分中のジルコニウム酸化物の組成が、上記式中、 $b = 1.0$ の時、 $a = 0.01 \sim 0.6$ のものである。 $a = 0.01$ 未満では、ジルコニウム酸化物に添加しているマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム及びランタンからなる群より選ばれる2A族および/または3B族元素の作用が小さく充分な改良効果が得られずジルコニア( $ZrO_2$ )と変わらない。また、 $a = 0.6$ を越えると、添加した元素がジルコニウム酸化物に固溶した複合酸化物を形成し難くなり、熱安定性やBET比表面積等のジルコニア酸化物の物性が低下するため、ロジウムの分散性が悪く初期において充分な性能が得られなかったり、耐久中にロジウムのシントーリングを促進し、逆に高温耐久後の性能が悪化する。

【0022】特定の組成比のジルコニウム酸化物とすることによって、添加した元素が完全にジルコニウム酸化物の結晶構造中に固溶するため、表面に添加元素の酸化物が存在せずロジウムと添加元素の酸化物とが不活性な化合物を形成することなく、また、高温下での構造安定性が向上し、大きな比表面積のジルコニウム酸化物を得ることができる。

【0023】特に請求項3記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項1又は2記載の排気ガス浄化用触媒の触媒成分に加えて、更にセリウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を含むジルコニウム酸化物を含有するものである。当該ジルコニウム酸化物は、セリウム、ネオジウム及びランタンからな

る群より選ばれた少なくとも一種の元素を金属換算で1~40モル%、ジルコニウムを金属換算で60~98モル%含有するものである。1~40モル%としたのは、ジルコニウム酸化物( $ZrO_2$ )にセリウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を添加して、 $ZrO_2$ の酸素放出能やBET比表面積、熱安定性を顕著に改良するためである。1モル%未満では $ZrO_2$ のみの場合と変わらず、上記した元素の添加効果が現れず、40モル%を越えるとこの効果が飽和もしくは逆に低下する。

【0024】触媒成分担持層に、セリウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種を含有するジルコニウム酸化物粉末を含有させることにより、酸素吸収能の高いジルコニウム酸化物がリッチ雰囲気及びストイキ近傍で格子酸素や吸着酸素を放出し、ロジウムの酸化状態を排気ガスの浄化に適したものとするため、ロジウムの触媒性能の低下を抑制できる。

【0025】また、請求項4記載の排気ガス浄化用触媒には、請求項1~3いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒の触媒成分に加えて、更に、白金とパラジウムのうちの少なくとも一種が含有される。当該白金および/またはパラジウムの含有量は、触媒1L容量中0.1~15gである。0.1g未満では低温活性や浄化性能が十分に発現せず、逆に15gを越えても白金やパラジウムの触媒活性は飽和し経済的にも有効でない。

【0026】前記白金および/またはパラジウムが担持される基材としては、白金やパラジウムの分散性を高め、触媒性能を向上させるため、アルミナが適切である。特に、高温耐久後のアルミナの構造安定性を高め、

$\alpha$ -アルミナへの相転移やBET比表面積の低下を抑制するために、上記アルミナにはセリウム、ジルコニウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種が金属換算で1~10モル%含有される。1モル%未満ではアルミナ中の分散性が劣るため、 $\alpha$ -アルミナへの相転移が生じて比表面積の低下を起こし、触媒としての浄化性能が低下する。また10モル%を超えるとセリウム、ジルコニウムおよびランタンが多すぎるため、これらの酸化物が生成し、結果としてアルミナの比表面積の低下が生じ、同様に触媒の浄化性能が低下する。かかるアルミナの使用量は、触媒1Lあたり10~200gである。10g未満だと充分な貴金属の分散性が得られず、200gより多く使用しても触媒性能は飽和し、顕著な改良効果は得られない。

【0027】触媒成分担持層に、白金とパラジウムのうちの少なくとも一種を含有させることにより、ロジウムと、白金および/またはパラジウムとの相乗作用によって、高温耐久後の低温活性、浄化性能及び耐被毒性等を向上させることとなる。

【0028】更に、請求項4記載の排気ガス浄化用触媒には、上記触媒成分に加え、セリウム酸化物が含有され

る。当該セリウム酸化物は、ジルコニウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種を金属換算で1～40モル%、セリウムを金属換算で60～98モル%含有するものである。1～40モル%としたのは、セリウム酸化物( $CeO_2$ )にジルコニウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を添加して、 $CeO_2$ の酸素放出能や BET比表面積、熱安定性を顕著に改良するためである。1モル%未満では $CeO_2$ のみの場合と変わらず、上記した元素の添加効果が現れず、40モル%を越えるとこの効果が飽和もしくは逆に低下する。

【0029】触媒成分担持層に、更に、ジルコニウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種を金属換算で1～40モル%、セリウムを金属換算で60～98モル%含むセリウム酸化物を含有させることにより、酸素吸収能の高いセリウム酸化物がリッチ雰囲気及びトイキ近傍で格子酸素や吸着酸素を放出し白金やパラジウムの酸化状態を排気ガスの浄化に適したものとし、触媒能の低下を抑制できる。

【0030】また、請求項5記載の排気ガス浄化用触媒において、使用されるアルカリ金属およびアルカリ土類金属には、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムが含まれる。その含有量は触媒1L中1～40gである。1g未満では、炭化水素類の吸着被毒やパラジウムのシントアーリングを抑制できず、40gを越えても有為な增量効果が得られず逆に性能を低下させる。

【0031】アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選ばれた少なくとも一種を含有させることにより浄化性能向上効果が得られる。これらを触媒成分担持層に含有させると、リッチ雰囲気下でのHC吸着被毒作用を緩和し、また、パラジウムのシントアーリングを抑制するため、低温活性や還元雰囲気での活性をさらに向上させることができる。

【0032】本発明の排気ガス浄化用触媒を製造するにあたり、ジルコニウム酸化物は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種とジルコニウムの各水溶性塩を水に溶解又は分散させた後、アンモニア水あるいはアンモニウム化合物の水溶液を加え、溶液のpHを6.0から10.0の範囲になるように調整した後、水分を除去して乾燥し、次いで焼成して得ることを特徴とする。

【0033】即ち、本発明の排気ガス浄化用触媒を製造するに際しては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種以上の成分とジルコニウム成分を含む触媒原料を純水に加えて攪拌する。この際、各触媒原料を同時に又は別個に溶解した液を加えても良い。次いで、この触媒原料を加えた混合溶液にアン

モニア水及びアンモニウム化合物の水溶液を徐々に添加し、溶液のpHを6.0～10.0の範囲になるように調整した後、水分を除去し、残留物を熱処理してジルコニウム酸化物を得、これにロジウムを含浸担持してさらに熱処理する。

【0034】また、本発明の排気ガス浄化用触媒を製造するにあたり、予めジルコニウム酸化物の沈殿を生成した懸濁液に、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種の水溶性塩を水に溶解又は分散させた溶液を徐々に滴下した後、溶液のpHを6.0から10.0の範囲になるように調整し、水分を除去して乾燥し、次いで焼成して得ることを特徴とする。

【0035】本発明の排気ガス浄化用触媒に用いるマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種とジルコニウムを含有するジルコニウム酸化物は、前記各元素の硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩及び酸化物など任意に組み合わせて製造することができる。

【0036】前記ジルコニウム酸化物の調製方法としては特別な方法に限定されず、成分の著しい偏在を伴わない限り、公知の沈殿法、含浸法、蒸発乾固法等の種々の方法の中から適宜選択して使用することができるが、上記各元素の塩を水に溶解又は分散させた後、アンモニア水あるいはアンモニウム化合物の水溶液を沈殿剤として加える沈殿法を用いることが、ジルコニウム酸化物の組成・結晶構造を均一にし、また、表面積を十分に確保するためには好ましい。

【0037】上記沈殿法を実施するに際しては、溶液のpHを6.0～10.0の範囲に調製することにより、各種金属塩の沈殿物を形成することができる。pHが6.0より低いと各種元素が十分に沈殿を形成せず、逆にpHが10.0より高いと沈殿した成分の一部が再溶解することがある。

【0038】水の除去は、例えば濾過法や蒸発乾固法等の公知の方法の中から適宜選択して行なうことができる。本発明に用いるジルコニウム酸化物を得るための最初の熱処理は、特に制限されないが、添加した元素をジルコニウム酸化物に固溶させた複合酸化物を形成し、また、ロジウムを分散性良く担持するための大きな比表面積を得るため、例えば400°C～800°Cの比較的低温で空気中及び/又は空気流通下で焼成を行なうことが好ましい。

【0039】前記ジルコニウム酸化物にロジウムを添加する方法としては、例えば含浸法や混練法等の公知の方法の中から適宜選択して行なうことができるが、特に含浸法を用いることが好ましい。

【0040】ロジウムの原料化合物としては、塩化物、硝酸塩等の水溶性のものであれば任意のものが使用できる。

【0041】本発明にかかる排気ガス浄化用触媒は、沈殿法で得られたジルコニウム酸化物が有する微細な細孔構造と大きなBET比表面積及び均一な結晶構造が、低温におけるロジウムの触媒活性の発現に重要な役割を果たしている。これに対し、上記沈殿法を用いずに得たジルコニウム酸化物は反応に有効な比表面積が小さくなり、また、添加した元素がジルコニウム酸化物に固溶した複合酸化物を形成せず担体表面に偏在し、ロジウムの触媒活性や耐久後の浄化性能が低下する。

【0042】好ましくは、ロジウムを担持したジルコニウム酸化物粉末に、セリウム、ネオジウム及びランタンから成る群より選ばれる少なくとも一種を含むジルコニウム酸化物粉末を加えることもできる。当該セリウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するジルコニウム酸化物粉末を添加することにより、還元雰囲気下において、ロジウムの酸化状態を、排気ガス浄化に適した状態に、より有効に維持することができる。

【0043】また、更に好ましくは、アルミナ粉末やセリウム酸化物粉末に白金やパラジウムを含浸法で担持した粉末を加えることもできる。

【0044】白金やパラジウムの原料化合物としては、ジニトロジアンミン酸塩、塩化物、硝酸塩等の水溶性のものであれば任意のものが使用できる。

【0045】好ましくはアルミナ粉末やセリウム酸化物粉末に白金やパラジウムを含浸法で担持した粉末に、ジルコニウム、ネオジウム及びランタンから成る群より選ばれる少なくとも一種を含有するセリウム酸化物粉末を添加する。当該ジルコニウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するセリウム酸化物を添加することにより、還元雰囲気下において、白金やパラジウムの酸化状態を、排気ガス浄化に適した状態に、より有効に維持することができる。

【0046】このようにして得られる本発明にかかる排気ガス浄化用触媒は、無担体でも有効に使用することができるが、粉碎・スラリーとし、触媒担体にコートして、400～900°Cで焼成して用いることが好ましい。具体的には、得られた前記貴金属担持ジルコニウム酸化物粉末、前記ジルコニウム酸化物粉末、上記貴金属担持アルミナ酸化物粉末及び上記貴金属担持セリウム酸化物粉末に、アルミナゾルを加えて湿式にて粉碎してスラリーとし、触媒担体に付着させ、好ましくは400～650°Cの範囲の温度で空気中及び/又は空気流通下で焼成を行なう。

【0047】触媒担体としては、公知の触媒担体の中から適宜選択して使用することができ、例えば耐火性材料からなるモノリス担体やメタル担体が挙げられる。前記触媒担体の形状は、特に制限されないが、通常はハニカム形状で使用することが好ましく、ハニカム状の各種基材に触媒粉末を塗布して用いる。このハニカム材料とし

ては、一般にセラミック等のコーチェライト質のものが多く用いられるが、フェライト系ステンレス等の金属材料からなるハニカム材料を用いることも可能であり、更には触媒成分粉末そのものをハニカム状に形成しても良い。触媒の形状をハニカム状とすることにより、触媒と排気ガスとの接触面積が大きくなり、圧力損失も抑制できるため自動車用排気ガス浄化用触媒として用いる場合に極めて有効である。

【0048】ハニカム材料に付着させる触媒成分コート層の量は、触媒成分全体のトータルで、触媒1Lあたり、50g～400gが好ましい。触媒成分担持層が多い程、触媒活性や触媒寿命の面からは好ましいが、コート層が厚くなりすぎると、触媒成分担持層内部で反応ガスが拡散不良となり触媒と十分に接触できなくなるため、活性に対する增量効果が飽和し、更にはガスの通過抵抗も大きくなってしまう。このため、コート層量は、上記触媒1Lあたり50g～400gが好ましい。

【0049】更に、ロジウムと、白金および/またはパラジウムの相乗作用を効率よく発現させるために、白金および/またはパラジウムを含有する触媒成分層はコート層の下側（内層側）に配置し、ロジウムを含有する触媒成分層はコート層の上側（表層側）に配置する。白金については、ロジウムと同一触媒成分層中に含有させコート層の上側（表層側）配置することが好ましい。

【0050】更に好ましくは、得られた排気ガス浄化用触媒に、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を含浸担持させることもできる。使用できるアルカリ金属及びアルカリ土類金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素である。

【0051】使用できるアルカリ金属及びアルカリ土類金属の化合物は、酸化物、酢酸塩及び水酸化物等の水溶性のものである。これにより、パラジウムの近傍に塩基性元素であるアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を分散性良く担持することが可能となる。

【0052】即ち、アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属からなる粉末の水溶液を、ウォッシュコート成分を担持した上記担体に含浸し、乾燥し、次いで空気中及び/又は空気流通下で200～600°Cの比較的低温で焼成するものである。かかる焼成温度が200°C未満だとアルカリ金属及びアルカリ土類金属化合物が酸化物形態になることが十分にできず、逆に600°Cを越えても焼成温度の効果は飽和し、顕著な差異は得られない。

【0053】  
【実施例】本発明を次の実施例及び比較例により説明する。

【0054】実施例1  
50 セリウム3モル% (CeO<sub>2</sub>)に換算して8.7重量

11

%)、ジルコニウム3モル% ( $ZrO_3$ に換算して6.3重量%)とランタン2モル% ( $La_2O_3$ に換算して5.5重量%)を含有するアルミナ粉末(粉末A)に硝酸バラジウム水溶液を含浸し、150°Cで12時間乾燥した後、空気中400°Cで1時間焼成して、Pd担持アルミナ粉末(粉末B)を得た。この粉末BのPd濃度は1.7重量%であった。ランタン1モル% ( $La_2O_3$ に換算して2重量%)とジルコニウム32モル% ( $ZrO_3$ に換算して25重量%)を含むセリウム酸化物粉末(粉末C)に硝酸バラジウム水溶液を含浸し、150°Cで12時間乾燥した後、空気中400°Cで1時間焼成して、Pd担持セリウム酸化物( $La_{0.1}Zr_{0.3}Ce_{0.6}O_x$ )粉末(粉末D)を得た。この粉末DのPd濃度は0.75重量%であった。上記粉末A 54g、粉末B 426g、粉末C 30g、粉末D 290gと硝酸水溶液1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉碎してスラリーを得た。このスラリー液をコーチェライト質モノリス担体(1.7L、400セル)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去した後乾燥し、400°Cで1時間焼成した。このスラリー液を付着させる作業を2度行い、コート層重量が200g/L-担体の触媒Aを得た。バラジウムの担持量は66.7g/cf(2.4g/L)であった。

**[0055]**  $Ca_{0.2}Zr_{1.0}O_x$  粉末(粉末E)に硝酸ロジウム水溶液を含浸し、150°Cで12時間乾燥した後、空気中400°Cで1時間焼成して、Rh担持 $Ca_{0.2}Zr_{1.0}O_x$  粉末(粉末F)を得た。この粉末FのRh濃度は1.06重量%であった。粉末Aにジニトロジアンミン酸白金水溶液を含浸し、150°Cで12時間乾燥した後、空気中400°Cで1時間焼成して、Pt担持アルミナ粉末(粉末G)を得た。この粉末GのPt濃度は1.1重量%であった。上記粉末F 223g、粉末G 214gと、ランタン1モル% ( $La_2O_3$ に換算して1.2重量%)及びセリウム20モル% ( $CeO_2$ に換算して25.8重量%)を含むジルコニウム酸化物粉末(粉末H) 213gと硝酸水溶液1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉碎してスラリーを得た。このスラリー液を前記触媒Aに付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去した後乾燥し、400°Cで1時間焼成した。コート層重量65g/L-担体の触媒Bを得た。Rhの担持量は6.7g/cf(0.24g/L)、Ptの担持量は6.7g/cf(0.24g/L)であった。次いで、上記触媒Bに酢酸バリウム溶液を付着させた後、空気中400°Cで1時間焼成し、BaOとして20g/Lを含有させた。

**[0056] 実施例2**

$Ca_{0.2}Zr_{1.0}O_x$  粉末の代わりに、Mg<sub>0.09</sub>Zr<sub>1.0</sub>O<sub>x</sub>を用いた以外は、実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を得た。

**[0057] 実施例3**

12

$Ca_{0.2}Zr_{1.0}O_x$  粉末の代わりに、Sr<sub>0.1</sub>Zr<sub>1.0</sub>O<sub>x</sub>を用いた以外は、実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を得た。

**[0058] 実施例4**

$Ca_{0.2}Zr_{1.0}O_x$  粉末の代わりに、Y<sub>0.1</sub>Zr<sub>1.0</sub>O<sub>x</sub>を用いた以外は、実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を得た。

**[0059] 実施例5**

10  $Ca_{0.2}Zr_{1.0}O_x$  粉末の代わりに、La<sub>0.1</sub>Zr<sub>1.0</sub>O<sub>x</sub>を用いた以外は、実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を得た。

**[0060] 実施例6**

$Ca_{0.2}Zr_{1.0}O_x$  粉末の代わりに、Nd<sub>0.1</sub>Zr<sub>1.0</sub>O<sub>x</sub>を用いた以外は、実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を得た。

**[0061] 実施例7**

20 ジルコニウム3重量%を含有させたアルミナ粉末(粉末I)に硝酸ロジウム水溶液を含浸し、150°Cで12時間乾燥した後、空気中400°Cで1時間焼成して、Rh担持アルミナ粉末(粉末J)を得た。この粉末JのRh濃度は2.25重量%であった。セリウム3モル%を含有させたアルミナ粉末(粉末K)にジニトロジアンミン酸白金水溶液を含浸し、150°Cで12時間乾燥した後、空気中400°Cで1時間焼成して、Pt担持アルミナ粉末(粉末L)を得た。この粉末LのPt濃度は2.

48重量%であった。上記粉末J 105g、粉末L 95g、実施例1で調製した粉末H 200g、粉末E ( $Ca_{0.2}Zr_{1.0}O_x$  粉末) 200gと硝酸水溶液1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉碎してスラリーを得た。このスラリー液を、実施例1で得られた触媒Aに付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去した後乾燥し、400°Cで1時間焼成した。コート層重量60g/L-担体の触媒Cを得た。Rhの担持量は6.7g/cf(0.24g/L)、Ptの担持量は6.7g/cf(0.24g/L)であった。次いで、上記触媒Cに酢酸バリウム溶液を付着させた後、空気中400°Cで1時間焼成し、BaOとして20g/Lを含有させた。

**[0062] 実施例8**

40  $Ca_{0.2}Zr_{1.0}O_x$  粉末の代わりに、Mg<sub>0.09</sub>Zr<sub>1.0</sub>O<sub>x</sub>を用いた以外は、実施例7と同様にして排ガス浄化用触媒を得た。

**[0063] 実施例9**

$Ca_{0.2}Zr_{1.0}O_x$  粉末の代わりに、Sr<sub>0.1</sub>Zr<sub>1.0</sub>O<sub>x</sub>を用いた以外は、実施例7と同様にして排ガス浄化用触媒を得た。

**[0064] 実施例10**

50  $Ca_{0.2}Zr_{1.0}O_x$  粉末の代わりに、Y<sub>0.1</sub>Zr<sub>1.0</sub>O<sub>x</sub>を用いた以外は、実施例7と同様にして排ガス浄化用触媒を得た。

【0065】実施例11

$\text{Ca}_{0.2}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$  粉末の代わりに、 $\text{La}_{0.2}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$  を用いた以外は、実施例7と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0066】実施例12

$\text{Ca}_{0.2}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$  粉末の代わりに、 $\text{Nd}_{0.2}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$  を用いた以外は、実施例7と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0067】比較例1

$\text{Ca}_{0.2}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$  粉末の代わりに、活性アルミナを用いた以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0068】比較例2

$\text{Ca}_{0.2}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$  粉末の代わりに、 $\text{ZrO}_2$  を用いた以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0069】比較例3

$\text{Ca}_{0.2}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$  粉末の代わりに、 $\text{Ca}_{1.0}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$  を用いた以外は、実施例1と同様にして排気ガス

\* 清浄化用触媒を得た。

【0070】比較例4

$\text{Ca}_{0.2}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$  粉末の代わりに、活性アルミナを用いた以外は、実施例7と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0071】比較例5

$\text{Ca}_{0.2}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$  粉末の代わりに、 $\text{ZrO}_2$  を用いた以外は、実施例7と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0072】比較例6

$\text{Ca}_{0.2}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$  粉末の代わりに、 $\text{Ca}_{1.0}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$  を用いた以外は、実施例7と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0073】上記実施例1～12及び比較例1～6で得られた排気ガス浄化用触媒中におけるロジウム、白金、パラジウム、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の含有量を表1に示す。

【0074】【表1】

触媒	$\text{Zr}$ 系複合酸化物 [X] <sub>x</sub> $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_x$	(g/L)			
		Pd	Pt	Rh	BaO
実施例 1	$\text{Rh/Ca}_{0.2}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$	2.4	0.24	0.24	20.0
実施例 2	$\text{Rh/Mg}_{0.2}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$	2.4	0.24	0.24	20.0
実施例 3	$\text{Rh/Sr}_{0.2}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$	2.4	0.24	0.24	20.0
実施例 4	$\text{Rh/Y}_{0.2}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$	2.4	0.24	0.24	20.0
実施例 5	$\text{Rh/La}_{0.2}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$	2.4	0.24	0.24	20.0
実施例 6	$\text{Rh/Nd}_{0.2}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$	2.4	0.24	0.24	20.0
実施例 7	$\text{Ca}_{0.2}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$	2.4	0.24	0.24	20.0
実施例 8	$\text{Mg}_{0.2}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$	2.4	0.24	0.24	20.0
実施例 9	$\text{Sr}_{0.2}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$	2.4	0.24	0.24	20.0
実施例 10	$\text{Y}_{0.2}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$	2.4	0.24	0.24	20.0
実施例 11	$\text{La}_{0.2}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$	2.4	0.24	0.24	20.0
実施例 12	$\text{Nd}_{0.2}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$	2.4	0.24	0.24	20.0
比較例 1	$\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$	2.4	0.24	0.24	20.0
比較例 2	$\text{Rh/ZrO}_2$	2.4	0.24	0.24	20.0
比較例 3	$\text{Rh/Ca}_{1.0}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$	2.4	0.24	0.24	20.0
比較例 4	$\text{Al}_2\text{O}_3$	2.4	0.24	0.24	20.0
比較例 5	$\text{ZrO}_2$	2.4	0.24	0.24	20.0
比較例 6	$\text{Ca}_{1.0}\text{Zr}_{1.0}\text{O}_x$	2.4	0.24	0.24	20.0

【0075】試験例

前記実施例1～12及び比較例1～6の排気ガス浄化用触媒について、以下の耐久条件により耐久を行った後、※

耐久条件

エンジン排気量 4400cc

燃料 有鉛ガソリン(Pb 50mg/usg)

触媒入口ガス温度 950°C

※ 下記評価条件で触媒活性評価を行った。

【0076】

15

耐久時間  
入口ガス組成

100時間  
CO 0.5±0.1%  
O<sub>2</sub> 0.5±0.1%  
HC 約1100ppm  
NO 1300ppm  
CO<sub>2</sub> 15%

## 【0077】評価条件1：低温活性

エンジン排気量 2000cc  
燃料 無鉛ガソリン  
昇温速度 10°C/分  
測定温度範囲 150~500°C  
耐久後の各排気ガス浄化用触媒の低温活性を、各々HC、CO及びNO<sub>x</sub>の転化率が50%になった時の温度(T50/°C)で表し、その結果を表2に示す。

## 【0078】

【表2】

触媒	T <sub>50</sub> /°C		
	HC	CO	NO <sub>x</sub>
実施例1	314	310	315
実施例2	308	304	309
実施例3	317	313	318
実施例4	311	307	312
実施例5	315	311	316
実施例6	318	314	319
実施例7	323	319	324
実施例8	319	315	320
実施例9	325	321	326
実施例10	327	323	328
実施例11	321	317	322
実施例12	322	318	313
比較例1	375	367	372
比較例2	326	324	328
比較例3	349	343	348
比較例4	353	350	356
比較例5	337	335	339
比較例6	362	358	361

16

## \* 【0079】

## 評価条件2：浄化性能

10 エンジン排気量 2000cc  
燃料 無鉛ガソリン  
触媒入口排ガス温度 500°C  
ストイキ雾囲気 中心A/F = 14.6  
振幅ΔA/F = ±1.0

耐久後の各排気ガス浄化用触媒の浄化性能を、ストイキ雾囲気における以下の数1~3により決定されるHC、CO及びNO<sub>x</sub>の平均転化率(%)で表し、その結果を表3に示す。

## 【数1】

20

30

40

\*

$$\text{NO}_x \text{ 転化率} (\%) = \frac{(\text{触媒層入口NO}_x \text{ 濃度}) - (\text{触媒層出口NO}_x \text{ 濃度})}{(\text{触媒層入口NO}_x \text{ 濃度})} \times 100$$

## 【数2】

$$\text{HC 転化率} (\%) = \frac{(\text{触媒層入口HC濃度}) - (\text{触媒層出口HC濃度})}{(\text{触媒層入口HC濃度})} \times 100$$

## 【数3】

$$\text{CO転化率}(\%) = \frac{(\text{触媒層入口CO濃度}) - (\text{触媒層出口CO濃度})}{(\text{触媒層入口CO濃度})} \times 100$$

【0080】

【表3】

触媒	転化率/%		
	HC	CO	NO <sub>x</sub>
実施例1	95	95	97
実施例2	96	95	98
実施例3	95	94	97
実施例4	96	96	98
実施例5	95	95	97
実施例6	94	95	96
実施例7	91	91	93
実施例8	91	91	92
実施例9	90	90	92
実施例10	90	90	91
実施例11	89	90	90
実施例12	89	89	91
比較例1	73	59	62
比較例2	88	73	77
比較例3	75	61	64
比較例4	78	63	67
比較例5	86	71	76
比較例6	80	65	69

【0081】比較例に比べて実施例は、触媒活性が高 \* せることができる。

\*く、後述する本発明の効果を確認することができた。

【0082】

【発明の効果】請求項1記載の排気ガス浄化用触媒は、高温下における耐久性に優れ、耐久後の低温活性及びストイキ転化率等の排気ガス浄化性能を向上させることができる。

10 【0083】請求項2記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、更に高温での構造安定性を向上させることができる。

【0084】請求項3記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、触媒成分の還元に起因する触媒性能の低下を抑制できる。

【0085】請求項4記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、更に低温活性や浄化性能を向上させ、触媒成分の還元に起因する触媒性能の低下を抑制できる。

20 【0086】請求項5記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて触媒成分中のパラジウムのシントアーリングを抑制し、更に低温活性や浄化性能を向上させることができる。

【0087】請求項6記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、添加した元素をジルコニウム酸化物に容易に固溶させ、組成、結晶構造が均一で表面積の大きな複合酸化物を得ることができる。

【0088】請求項7記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、上記効果に加えて、さらに添加した元素が固溶したジルコニウム酸化物の結晶構造の熱安定性を向上さ

30 せることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.\*

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B O 1 J 23/56

301A